

(11)Publication number : 2003-092186

(43)Date of publication of application : 28.03.2003

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

C09K 11/06

H05B 33/14

(21)Application number : 2001-281147

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB  
INC

TOYOTA INDUSTRIES CORP

(22)Date of filing : 17.09.2001

(72)Inventor : FUJIKAWA HISAYOSHI

IKAI MASAMICHI

TAGA YASUNORI

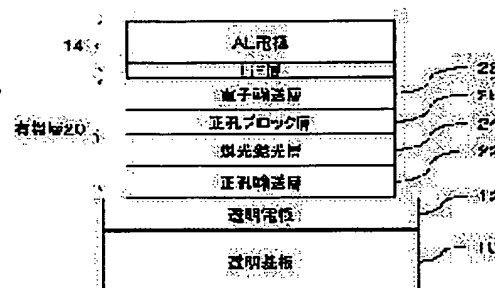
NAKAGAWA SATOSHI

# (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a phosphorescence emission type organic electroluminescent element having excellent heat resistance.

SOLUTION: The electroluminescent element has an organic layer 20 comprising at least a light emitting layer 24 and a hole transport layer 22 between two electrodes 12 and 14. The light emitting layer 24 contains a compound having a carbazole group, and the hole transport layer 22 contains a compound having three or more triphenylamine groups. This configuration enables the obtainment of an element having excellent heat resistance and a long service life. The compound having three or more triphenylamine groups is modified at its terminal group with a high functional group such as a naphthyl group, thereby improving further the service life of the element.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

[Date of extinction of right]

---

**CORRECTION**

[Date of Correction] 09.06.2005

[Inventor]

[PAJ ORIGINAL] IGAI MASAMICHI

[CORRECTED] IKAI MASAMICHI

| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I        | テ-マ-ト (参考) |
|----------------------------|------|------------|------------|
| H05B 33/22                 |      | H05B 33/22 | D 3K007    |
| C09K 11/06                 | 645  | C09K 11/06 | 645        |
|                            | 690  |            | 690        |
| H05B 33/14                 |      | H05B 33/14 | B          |

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全12頁)

(21) 出願番号 特願2001-281147(P 2001-281147)

(22) 出願日 平成13年9月17日(2001.9.17)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(71) 出願人 000003218

株式会社豊田自動織機

愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地

(72) 発明者 藤川 久喜

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

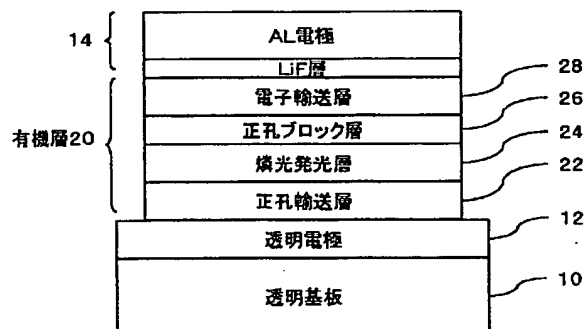
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性に優れた燐光発光型の有機EL素子の実現。

【解決手段】 2つの電極間12、14の間に、少なくとも発光層24と正孔輸送層22とを含む有機層20を備えた有機EL素子であり、発光層24は、カルバゾール基を有する化合物を含み、正孔輸送層22は、トリフェニルアミン基を3個以上有する化合物を含む。このような構成の採用により耐熱性に優れた長寿命の素子が得られる。また、上記トリフェニルアミン基を3個以上有する化合物をその末端基をナフチル基等の高い官能基で修飾することで、素子の寿命は一段と向上する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 2つの電極間に、少なくとも発光層と正孔輸送層とを含む有機層を備える有機電界発光素子であって、

前記発光層は、燐光発光材料を含有した燐光発光層であり、

前記正孔輸送層は、トリフェニルアミン基を3個以上有する化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】 2つの電極間に、少なくとも発光層と正孔輸送層とを含む有機層を備える有機電界発光素子であって、

前記発光層は、カルバゾール基を有する化合物を含み、

前記正孔輸送層は、トリフェニルアミン基を3個以上有する化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項3】 2つの電極間に、少なくとも発光層と正孔輸送層とを含む有機層を備える有機電界発光素子であって、

前記発光層は、カルバゾール基を有する化合物を含み、

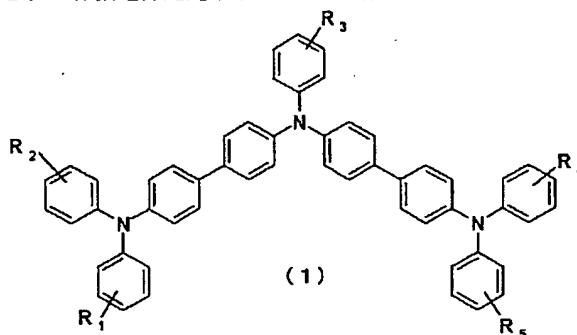
前記正孔輸送層は、トリフェニルアミン基を3個以上有する化合物であって、該化合物の末端基がナフチル基またはターシャルブチル基又はその誘導体、或いはその他の高い官能基で修飾されている化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項4】 請求項3に記載の有機電界発光素子において、

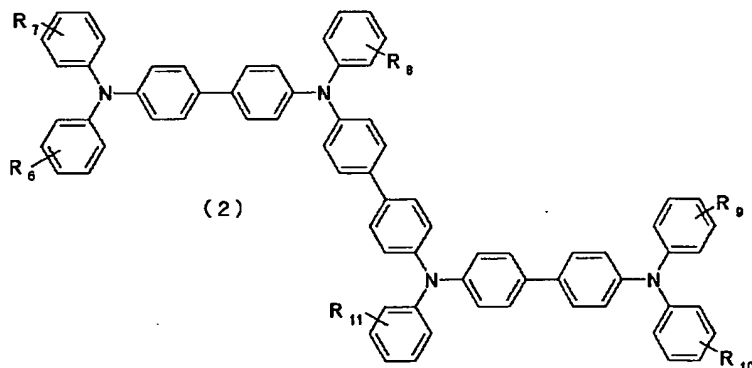
前記正孔輸送層に含まれる前記化合物は、下記化学式

(1) 又は化学式 (2) 又は化学式 (3)

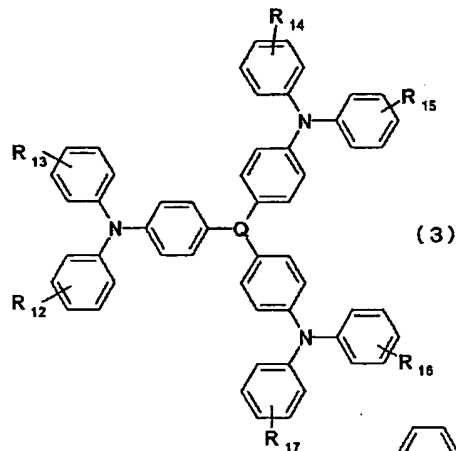
【化1】



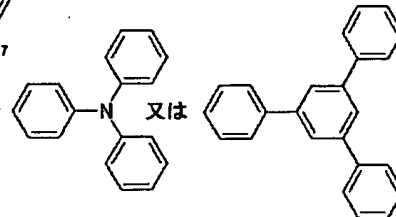
【化2】



【化3】



但し式(3)中Qは



のいずれかで表され、上記式(1)～式(3)中の $R_1$ と $R_2$ 、 $R_3$ と $R_4$ 、 $R_5$ と $R_6$ 、 $R_7$ と $R_8$ 、 $R_9$ と $R_{10}$ 、 $R_{11}$ と $R_{12}$ 、 $R_{13}$ と $R_{14}$ 、及び $R_{15}$ と $R_{16}$ は、それらの両方が同時に水素原子とはならない化合物である有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、耐久性に優れた有機電界発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機電界発光素子(以下、有機EL素子という)は、省電力で、高視野角かつ高輝度発光が可能であるという特性を備えており、次世代平面ディスプレイ素子や、その平面光源として注目されている。

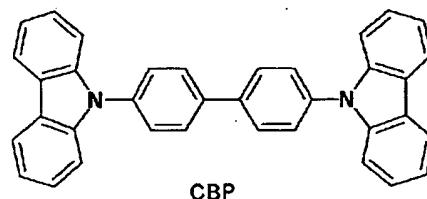
【0003】このような有機EL素子では、陽極と陰極との間に有機発光層を含む有機層が形成されて構成されるが、近年において、各々の有機層に、電荷輸送や発光といった機能を持たせた複層構造の素子が主に研究されている(C. W. Tang and S. A. Vanslyke; Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987))。

【0004】また、最近では、燐光型発光材料として用い、蛍光型発光材料よりも非常に高効率の燐光型有機EL素子の開発が進められている。このような燐光型発光材料を用いることで従来の蛍光素子の外部量子効率における理論限界の5%を超え、量子効率が8%にも達する高効率素子が報告されている(M. A. Baldo et al; Appl. Phys. Lett., 75, 4(1999))。

【0005】この燐光発光素子では、発光層のホスト材料として下記式(4)

【化4】

20



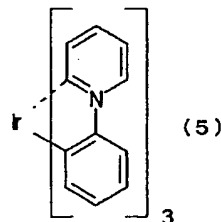
CBP

(4)

に示す4, 4'-N, N'-ジカルバゾール-ビフェニル(4, 4'-N, N'-dicarbazole-biphenyl; CBP)などのカルバゾール基を含む化合物を用いることが知られている。

【0006】また、上記ホスト材料中にドーブされるドーピング材料(燐光型発光材料)としては、例えば下記(5)

【化5】

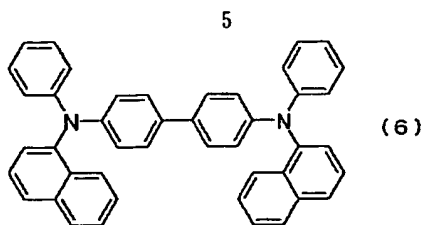


(5)

に示されるトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(tris(2-phenylpyridine)iridium(III)) [Ir(ppy)<sub>3</sub>]などを用いることが知られている。

【0007】上述のような燐光発光層と陽極との間に形成される正孔輸送層の材料としては、従来下記(6)

【化6】



に示すようなトリフェニルアミンの2量体 (NPB) を用いることが提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、トリフェニルアミンを含む化合物であるNPBを正孔輸送層に用いた有機EL素子では、駆動時間にともなう輝度低下が著しいという問題がある。その主な理由として、NPBのガラス転移温度が100℃より低く、通電による素子の温度上昇から有機薄膜が再結晶化し、或いは発光層自身が変質するためと考えられる。

【0009】上記課題を解決するために、この発明では信頼性の高い有機EL素子を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するためにこの発明は、以下のような特徴を有する。

【0011】まず、本発明において、2つの電極間に、少なくとも発光層と正孔輸送層とを含む有機層を備える有機EL素子であって、前記発光層は、燐光発光材料を含有する燐光発光層、又はカルバゾール基を有する化合物を含む層であり、正孔輸送層は、トリフェニルアミン基を3個以上有する化合物を含む。

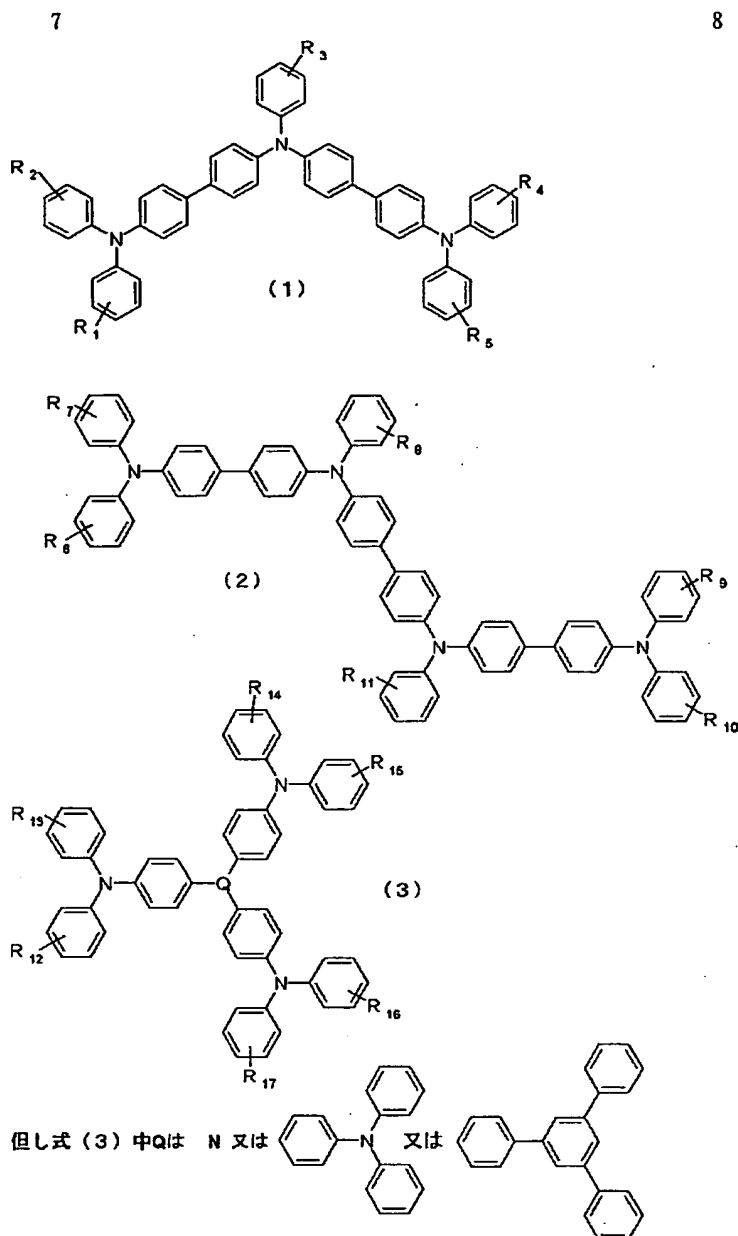
【0012】駆動時間に伴って輝度が減少する一つの原因に、長時間電流を流すことで素子中の温度が上昇し有機膜が変質したり、有機膜の配向性の変化や結晶化に伴う有機膜の平坦性の低下がキャリアの注入効率を下げ、そのため駆動電圧が上昇するといったことがあげられる。これに対し、本発明では発光層がカルバゾール基を有する化合物を含む有機EL素子において、正孔輸送層に、トリフェニルアミンの2量体ではなく、ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) の高いトリフェニルアミンの多量体 (3量体以上) を用いる。このトリフェニルアミンの多量体 (3量体以上) のガラス転移温度は高く、このような多量体を正孔輸送層に用いることで有機膜の耐熱性が高まり、駆動に伴う発光輝度の低下が防止され、素子の駆動に伴う輝度劣化を大幅に低減することができる。

【0013】本発明の他の態様は、2つの電極間に、少なくとも発光層と正孔輸送層とを含む有機層を備える有機EL素子であって、前記発光層は、カルバゾール基を有する化合物を含み、正孔輸送層は、トリフェニルアミン基を3個以上有する化合物であって、該化合物の末端基がナフチル基またはターシャールブチル基又はその誘導体、或いはその他の嵩高い官能基で修飾されている化合物を含む。

【0014】本発明において、上記素子の正孔輸送層に含まれる上記末端基の修飾された化合物は、下記化学式 (1) 又は化学式 (2) 又は化学式 (3) に示される化合物を採用することができる。

【0015】

【化7】



なお、式(1)～式(3)中の $R_1$ と $R_2$ 、 $R_4$ と $R_5$ 、 $R_6$ と $R_7$ 、 $R_9$ と $R_{10}$ 、 $R_{12}$ と $R_{13}$ 、 $R_{14}$ と $R_{15}$ 、及び $R_{16}$ と $R_{17}$ は、それらの両方が同時に水素原子とはならない。

【0016】有機EL素子では電流を有機膜中に流すことで発光させるが、電流を流すということは有機膜中で酸化還元状態が繰り返されることに対応する。従って、カルバゾール誘導体を含む発光層と正孔輸送層との界面での反応が進み輝度低下が起こる。この反応は、素子の温度が上昇することでより加速する。本発明のように、正孔輸送層に高いガラス転移温度 $T_g$ を備えた材料を用いることで、正孔輸送層と発光層の界面での反応を防止することができ、駆動に伴う素子劣化を防ぐことができる。

【0017】また、嵩高い末端基を備えたトリフェニルアミンの多量体は、カルバゾール誘導体の発光層との反

応やエキサイプレックス(exciplex)の生成を抑える。これはトリフェニルアミンの多量体化合物の分子に、ナフチル基やターシャルブチル基等のかさ高い置換基を導入することによって分子がかさ高になり、ガラス転移温度は高く、また化学的な安定性は増大するからである。このため、耐熱性が高く、また、界面での反応が抑制されて安定な界面が維持でき、駆動に伴う輝度低下を防ぐことが可能となる。

【0018】さらに、本発明のようにカルバゾール基を有する化合物を発光層として用い、正孔輸送層にはトリフェニルアミンの3量体以上のガラス転移温度の高い化合物であって、その末端基をかさ高い置換基で修飾すると、この正孔輸送層での発光が起きなくなる。これは、電子供与性の強いナフチル基やターシャルブチル基が末端に付加されることで、正孔輸送材の最低電子非占有分子軌道のエネルギー準位(LUMO)が真空準位に近づ

いて正孔輸送層への電子注入効率が低下するためである。正孔輸送層での発光が起きなくなることで、正孔輸送層の寿命、結果的には有機EL素子の長寿命化を図ることができる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、図面を用いてこの発明の好適な実施の形態（以下実施形態という）について説明する。

【0020】図1は、燐光型発光機能を備えた本実施形態に係る有機EL素子の概略断面構造を示している。ガラスなどの透明基板10上には、ITO (Indium Tin Oxide) などの陽極として機能する透明電極12が形成され、透明電極12上には積層構造の有機層20が形成されている。有機層20は、少なくとも燐光発光層24を備えるが、有機層20の層構造は各層に用いられる有機化合物の機能等によって層構造が異なる。発光層単層構造の他、正孔輸送層/発光層、発光層/電子輸送層、正孔輸送層/発光層/電子輸送層などの多層構造が採用可能である。

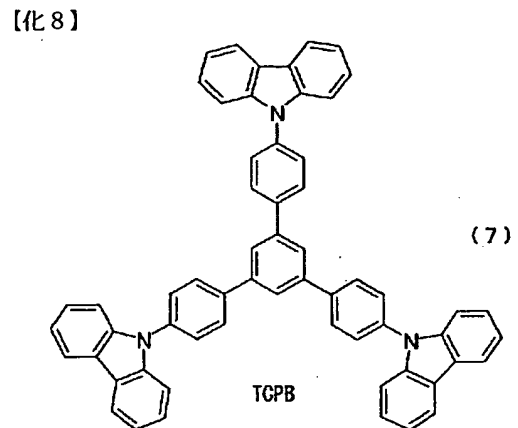
【0021】本実施形態では、有機層20は、透明電極12側から順に少なくとも正孔輸送層22と燐光発光層24を備え、例えば図1に示すように、正孔輸送層22/燐光発光層24/正孔ブロック層26/電子輸送層28の積層構造が採用されている。なお、これらの積層構造は、各層が明確に分離せず、段階的に又は主材料は変わらずに異種の化合物がドーブされているような構造も含む。以上説明したような有機層20の上には、ここでは陰極として機能する金属電極14が形成されており、例えばこの金属電極14は、図示するようにLiF層（電子注入層）とAl電極等との積層体により構成することができる。また、Al電極の単独層により金属電極14を構成することもできる。また、Alの他、例えばMg-Ag合金、Al-Li合金などを使用することができる。また、図示しないが、透明電極12と正孔輸送層22との間にはCuPcやスターストアミン、バナジウム酸化物等を正孔注入層として挿入してもよい。

【0022】以上のような構成の有機電界発光素子は、燐光型発光機能を備えており、発光層24は、ドーピン

グ材料として以下に示すような燐光発光性の金属錯体化合物が、カルバゾール基を有する化合物が用いられたホスト材料中に導入されて構成されている。金属錯体化合物は、例えば上記式(5)に代表されるようなIr、Pt、Pdなどの遷移金属を中心金属Mとした金属錯体化合物が採用可能である。

【0023】また、上記金属錯体化合物がドーブされるホスト材料としては、カルバゾール基を有する化合物が採用され、例えば、上記式(4)に示したバイポーラ性のCBP (4,4'-N, N'-dicarbazole-biphenyl) の他、

下式(7)



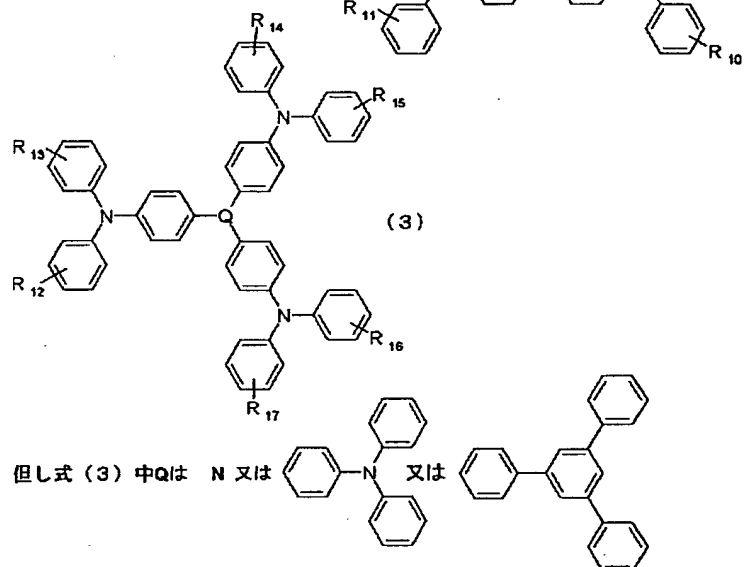
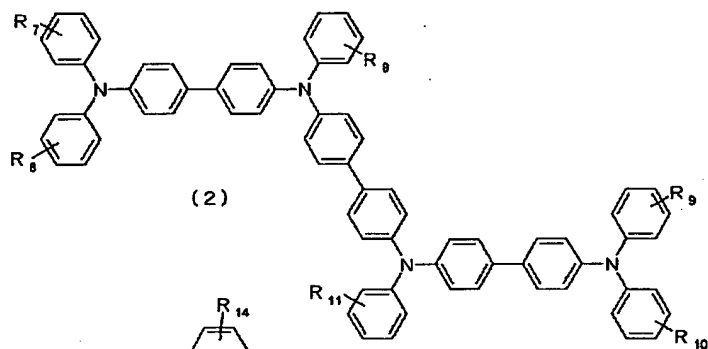
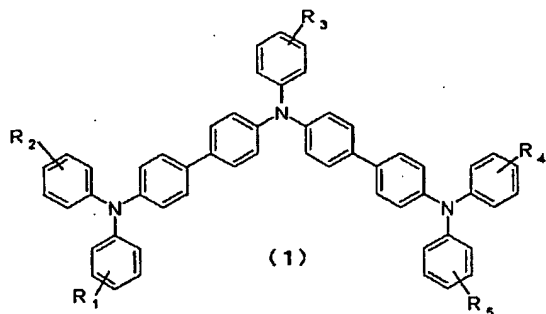
に示すような正孔輸送性のTCPB (1,3,5-Tris[4-(N-carbazolyl) phenyl] benzene) を採用することもできる。このTCPBは、CBPよりも耐熱性に優れており、ホスト材料としてこのTCPBを用いることで発光層24の耐久性を一段と向上することが可能となる。

【0024】次に、正孔輸送層22の材料について説明する。本実施形態では、上記のような材料が用いられる発光層24と陽極12との間に設けられる正孔輸送層22の材料としてトリフェニルアミンの多量体（3量体以上）の化合物を用いる。この化合物は、例えば下式(1)～式(3)に示されるような3量体、4量体があげられる。

【0025】

【化9】

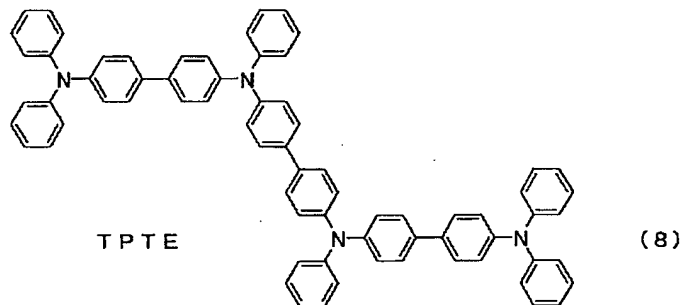




上記式(1)～式(3)中の $R_1 \sim R_5$ と、 $R_6 \sim R_{11}$ と、 $R_{12} \sim R_{17}$ は、任意の置換基であり、このような置換基として、水素原子、アルキル基、アリル基、アリール基、アルコキシル基、アリルオキシ基などが挙げら

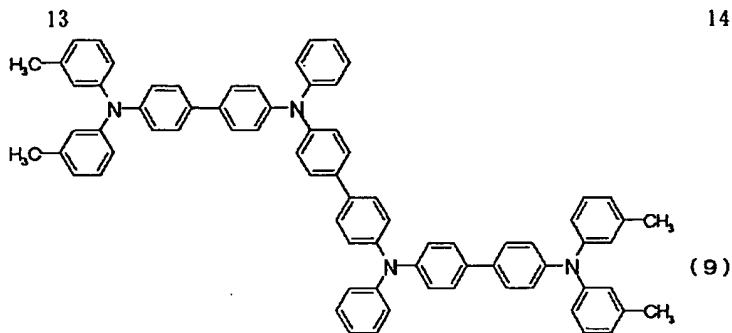
れる。特に置換基が水素原子やメチル基である化合物が好適であり、このような化合物として、例えば下記式(8)

【化10】



で示されるようなトリフェニルアミンの4量体であるTPTE (N,N'-Bis(4'-diphenylaminobiphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine) や、末端基がメチル基で置換された

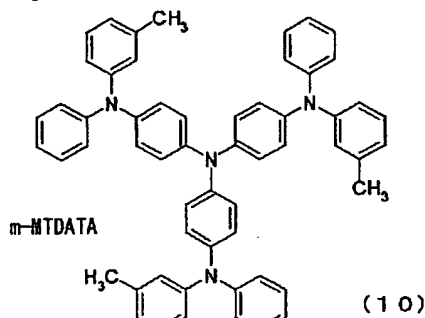
下記式(9)  
【化11】



に示されるようなTPTE' (N, N'-Bis(4'-bis(3-methylphenyl)aminobiphenyl)-N, N'-diphenylbenzidine) が挙げられる。

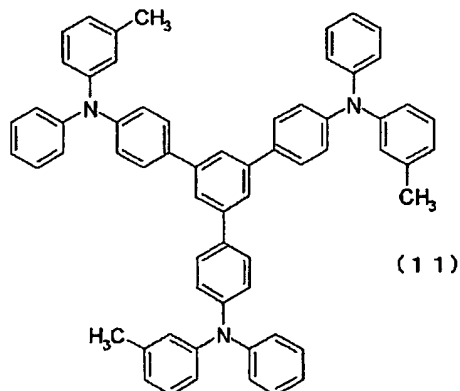
【0026】また、下記式(10)

【化12】



に示されるm-MTDATA (4,4,4''-Tris(N-3-methylphenyl-N-phenyl-amino)-triphenylamine)、下記式(11)や、

【化13】



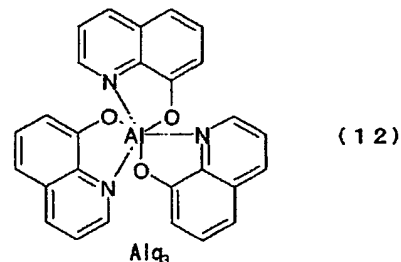
に示されるような化合物が挙げられる。

【0027】例えば、上記TPTEは、従来燐光発光層への正孔輸送材料として採用されていたトリフェニルアミンの2量体であるNPBではガラス転移温度T<sub>g</sub>が100℃以下であるのに対し、同等の正孔輸送能力を備えながらT<sub>g</sub>は140℃程度と非常に高い。また、上記式(10)のm-MTDATAや、式(11)の化合物なども、正孔輸送機能に加え、100℃より十分高いガラス転移温度を有する。従って、TPTE'などのトリフェニルアミンの3量体以上の化合物を正孔輸送層22

との界面を安定に保ち、素子の寿命の向上に寄与する。

【0028】次に、電子輸送層28としては、陰極からの電子を発光層に輸送する機能を備える化合物であれば特に限定されるものではないが、例えば下記式(12)

【化14】

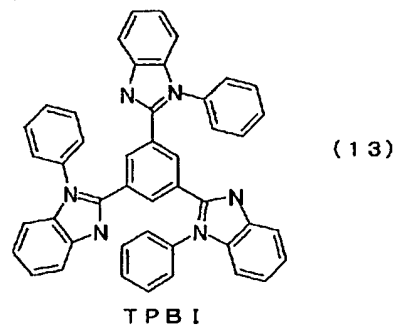


に示すようなAlq<sub>3</sub> (tris(8-quinolinolato)aluminum) などを用いることができる。

【0029】また、上述のように燐光発光層24のホスト材料としてバイポーラ性のCBPや、ホール輸送性のTCBPなどの化合物を用いる場合、発光層24から電子輸送層28への正孔の移動を防止する必要がある。このような場合、発光層24と電子輸送層28との間に正孔ブロック層26を形成することで、電子輸送層28にAlq<sub>3</sub>等を用いたときに、電子輸送層に正孔が流れ込むことでこのAlq<sub>3</sub>が発光したり、正孔を発光層に閉じこめることができずに発光層での発光効率が低下することを防止できる。

【0030】正孔ブロック層26の材料としては、電子輸送性であって正孔ブロック機能を備えていれば特に限定されるものではないが、一例として下記式(13)

【化15】

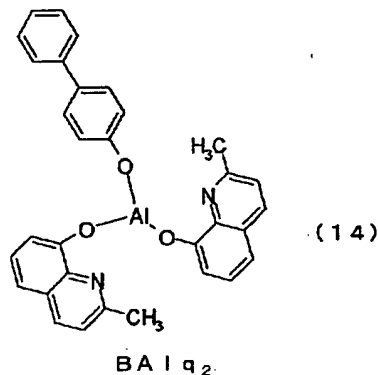


に示すようなTPBI (2,2',2''-(1,3,5-phenylene)tris[1-phenyl-1H-benzimidazole])などを採用すること

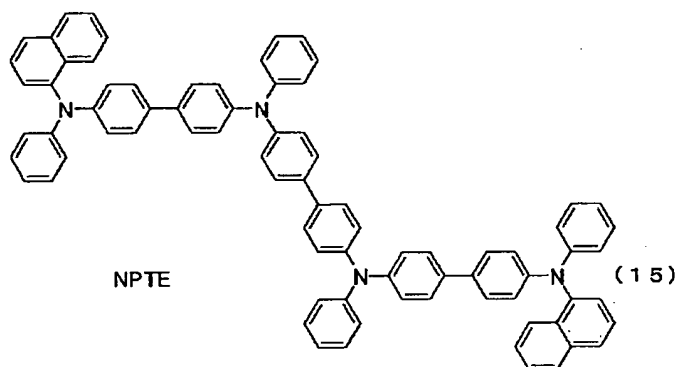
15

ができる。また、正孔ブロック層26として他には、下式(14)

【化16】



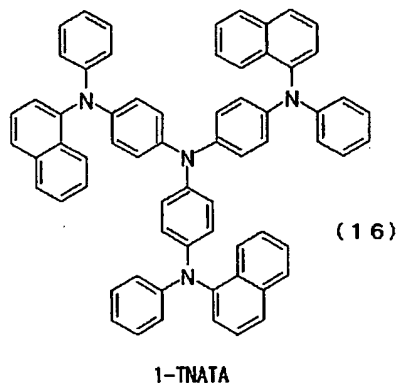
に示すBA1q2 (Bis-(2-methyl-8-quinolinolato)-4-(phenyl-phenolate)-aluminum-(III)) 等を用いることができる。



のようなNPTE (N,N'-diphenyl-N,N'-bis(4'-(N,N'-bis(naphtyl-1-yl)-amino)-biphenyl-4-yl)-benzidine

e)、下記式(16)

【化18】



に示される1-TNATA (4,4',4''-Tris(N-(1-naphtyl)-N-phenyl-amino)-triphenylamine) や、下式(17)

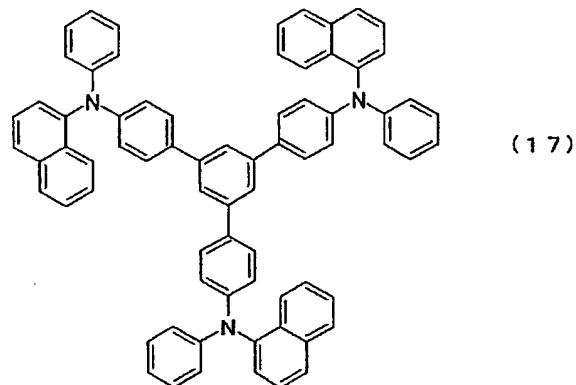
【化19】

16

【0031】【実施形態2】本実施形態2に係る燐光発光型の有機EL素子では、正孔輸送層22の材料として、トリフェニルアミンの多量体であって、その末端基の少なくとも一部が水素原子でなく、よりかさ高い置換基で修飾されている化合物を用いる。かさ高い置換基とは、ナフチル基、ターシャルブチル基、又はこれらの誘導体基等が挙げられる。上記式(1)~(3)で示されるトリフェニルアミンの多量体について例を挙げて説明すると、 $R_1 \sim R_4$ 、 $R_6 \sim R_{11}$ 、又は $R_{12} \sim R_{17}$ は、それぞれ水素、又はトリフェニルアミンのフェニル基と縮合したベンゼン環、或いはターシャルブチル基等であって、かつ $R_1$ と $R_2$ 、 $R_4$ と $R_5$ 、 $R_6$ と $R_7$ 、 $R_8$ と $R_{10}$ 、 $R_{12}$ と $R_{13}$ 、 $R_{14}$ と $R_{15}$ 、及び $R_{16}$ と $R_{17}$ は、それらの両方が同時に水素原子とはならない構成が好適である。

【0032】具体的には、例えば、下式(15)

【化17】



40 に示される化合物などが挙げられる。

【0033】なお、燐光発光型有機EL素子の他の構成及び他層の材料については上記実施形態1と同様であるので、説明を省略する。

【0034】トリフェニルアミンの多量体化合物の分子に、ナフチル基やターシャルブチル基等のかさ高い置換基を導入することによって分子がかさ高になると、立体障害などにより薄膜化した場合の分子の凝集が起こりにくくなり、膜の安定性が増大する。このため、耐熱性が高まり、また、界面での反応が抑制されて安定な界面が

50 維持でき、駆動に伴う輝度低下を抑制することが可能と

なる。

【0035】図2は、本実施形態2のように正孔輸送材料として末端基が嵩高い基で修飾されたトリフェニルアミンの多量体を用いた場合の素子のエネルギー準位の変化を示す。実施形態1で説明したTPTEなど嵩高い末端基を持たない分子では、図2に示すように、パイポーラ性又はホール輸送性のカルバゾール基を有するホスト材料のLUMOレベルよりもLUMOレベルが低く、発光層24から正孔輸送層22への電子の移動が起きる。このため、実施形態1の構成では、発光層24と正孔輸送層22との両方で発光が起きる。これに対し、本実施形態2において正孔輸送材料として用いる電子供与性の強いナフチル基やターシャルブチル基が末端に付加されたトリフェニルアミンの多量体は、そのLUMOが真空準位に近づく。このため、発光層24から正孔輸送層22への電子注入確率が大幅に低下する。従って、正孔輸送層22では、陽極から注入された正孔と発光層から移動した電子とが再結合して発光することがなくなる。このため、発光層24に正孔と電子を効率的に閉じこめることができ、発光層24で燐光を効率的に発光させることが可能となる。

【0036】

【実施例】次に、上記実施形態の具体例を実施例として説明する。

【0037】【比較例1：有機EL素子Aの構造】

ITO/NPB（正孔輸送層）/ドープされたCBP（燐光発光層）/TPBI（正孔ブロック層）/Alq<sub>3</sub>（電子輸送層）/LiF/Al

【実施例1：有機EL素子Bの構造】ITO/TPTE/ドープされたTCPB/TPBI/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al

【実施例2：有機EL素子Cの構造】

ITO/NPTE/ドープされたTCPB/TPBI/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al

上記比較例1及び実施例1及び2に係る有機EL素子A、B、Cは、共に図1に示すような構造を備え、左から右に順に記載した化合物を用いてガラス基板10上に、それぞれ、陽極12、正孔輸送層22、燐光発光層24、正孔ブロック層26、電子輸送層28、陰極（電子注入層/金属層）14を積層して作製した。各層の厚さは、共に、陽極150nm、正孔輸送層30nm、発光層20nm、正孔ブロック層20nm、電子輸送層30nm、電子注入層0.5nm、金属電極150nmである。また、上記発光層について示した化合物はそれぞれホスト材料であり、各発光層は、これらのホスト材料に対し、ドープ材料として、緑色の燐光を示す金属錯体化合物であるIr(ppy)<sub>3</sub>（上述の式（5）参照）を用い、これをCBP、又はTCPBに対して7wt%の割合でドープしながら形成した。なお、各層は真空蒸着によって積層し、いずれの層の形成時においても、真

空度は $1 \times 10^{-6}$  Torr（但し、1 Torr  $\approx$  133 Pa）以下の条件とした。

【0038】なお、上記化合物について、正孔輸送層材料として用いたNPBは式（6）、TPTEは式（8）、NPTEは式（15）に示す化合物である。発光層のホスト材料として用いたCBPは式（4）、TCPBは式（7）に示す化合物、正孔ブロック層材料として用いたTPBIは式（13）に示す化合物、電子輸送層材料として用いたAlq<sub>3</sub>は式（12）に示す化合物である。

【0039】得られた各素子A、素子B及び素子Cは、 $11 \text{ mA/cm}^2$ で駆動した時の発光輝度は、それぞれ $2468 \text{ cd/m}^2$ 、 $2588 \text{ cd/m}^2$ 、 $2461 \text{ cd/m}^2$ であった。図3は、室温で、初期輝度を $2400 \text{ cd/m}^2$ とした連続駆動時の輝度半減寿命を示しており、図3から輝度半減寿命は、素子A、B、Cの順に延びていることが分かる。

【0040】このように、本実施例1及び2に係る素子C及び素子Bが、比較例1に係る素子Aよりも特性に優れるのは、実施例1及び2で正孔輸送層材料として用いたTPTE（140℃）と、NPTE（130℃）のガラス転移温度が、NPB（96℃）に比べて非常に高いことに起因すると考えられる。

【0041】併せて燐光発光層のホストとして実施例1及び2で用いたTCPBのガラス転移温度も100℃以上であり、70～80℃であるCBPに比べて十分高いことに起因する。

【0042】また、他の要因としては、正孔輸送層材料に嵩高い末端基を有するNPTEを用いた実施例2に係る素子Cでは、そうでないTPTEを用いた素子Bにおいて起こる正孔輸送層の発光が起きないことである。図4は、素子Bと素子Cの発光スペクトルを比較しており、図4から素子Bでは、420nm付近にTPTEの発光ピークが観察されるが、素子Cではこの波長領域に発光ピークが存在していないことが分かる。このように素子Cでは、正孔輸送層材料が、励起状態になることで不安定になり輝度低下が加速するといった現象がみられず、さらに、嵩高い末端基であるナフチル基が正孔輸送材料と発光層材料との反応を防いでいるためと考えられる。ここで、連続駆動後の発光スペクトルの半値幅は、素子Bが73.7nm、素子Cは70.7nmとなった。このように素子Bの半値幅の方が素子Cより広いのは、正孔輸送層と発光層との界面での反応性が素子Cより素子Bの方が高く、素子駆動中に反応物が界面に形成されたためと考えられる。

【0043】また、素子A～Cのそれぞれを105℃で1時間加熱した後、室温で輝度測定を実施した。その結果、比較例1の素子Aは、有機層が熱で変形しており発光しなかった。これに対し、素子Bと素子Cは、熱処理する前と同等以上の発光効率を示した。また、素子Bで

は、駆動後、発光スペクトルの半値幅がやや広がったが、素子Cでは半値幅にほとんど変化がなかった。これらのことから、ガラス転移温度が高い材料を用い、さらに、かさ高い末端基を有する正孔輸送層とカルバゾール基を有するホストを用いることで、高温にさらされても非常に安定した発光特性を示すことがわかる。

【0044】次に、用いる化合物を変えた他の実施例について説明する。

【0045】[比較例2：有機EL素子Dの構造]

ITO/NPB/ドープされたCBP/BAIq<sub>2</sub>/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al

[実施例3：有機EL素子Eの構造]

ITO/m-MTDATA/ドープされたCBP/BAIq<sub>2</sub>/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al

[実施例4：有機EL素子Fの構造]

ITO/1-TNATA/ドープされたCBP/BAIq<sub>2</sub>/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al

上述の実施例と同様、これらの素子D～Fも、記載した化合物は、右から陽極、正孔輸送層、発光層、正孔ブロック層、電子輸送層、陰極（電子注入層/金属層）であり、構造は、図1と同様である。各層の厚さは、陽極150nm、正孔輸送層30nm、発光層20nm、正孔ブロック層20nm、電子輸送層30nm、電子注入層0.5nm、金属層150nmとした。

【0046】また、発光層のドープ材料としては、上記実施例1および2と同様、緑色発光のIr(pppy)<sub>3</sub>を用い、これをホスト材料であるCBPに対して7wt%の割合でドープしながら形成した。各層は真空蒸着によって積層し、いずれの層の形成時においても、真空度は $1 \times 10^{-4}$  Torr（但し、1 Torr  $\approx$  133 Pa）以下の条件とした。

【0047】なお、上記化合物について、正孔輸送層材料として用いたm-MTDATAは式(10)、1-TNATAは式(16)、BAIq<sub>2</sub>は式(14)に示す化合物である。

【0048】比較例2に係る素子D、実施例3に係る素子E、実施例4に係る素子Fは、 $11 \text{ mA/cm}^2$ で駆動させるとそれぞれ、輝度 $2488 \text{ cd/m}^2$ 、 $2819 \text{ cd/m}^2$ 、 $2734 \text{ cd/m}^2$ であった。

【0049】図5は、室温で、初期輝度を $2400 \text{ cd/m}^2$ とした連続駆動時の輝度半減寿命を示している。図5から上述の比較例1と実施例1および2と同様の傾向が比較例2と実施例3および4に見られ、ホスト材料としてすべて同じCBPを用いた場合であっても、正孔輸送層材料として耐熱性の低いNPBに変えて、より耐熱性の高いm-MTDATA、1-TNATAを用いることにより、素子の寿命が延びることがわかる。また、実施例3及び4では、上記実施例1及び2と異なり、正孔ブロック層にガラス転移温度がTPBIより高いBA

1q<sub>2</sub>を用いており正孔ブロック層についても耐熱性向上を図ることで素子の寿命がのびることがわかる。

【0050】また、図6は、素子Eと素子Fの発光スペクトルを示しており、実施例1と2の比較と同様、正孔輸送層材料に末端基がナフチル基で修飾された1-TNATAを用いることで、正孔輸送層での発光が防止されていることがわかる。

【0051】また、図6中の発光スペクトルの半値幅は、実施例3では、66.6nmであり、実施例4では、64.1nmであった。このことから、正孔輸送層材料として末端基がナフチル基で修飾された半値幅の狭い色純度の高い発光が得られることがわかる。

【0052】以上のように実施例3および4についての特性評価の結果は、上記実施例1および2と同じ傾向を示すことがわかった。ここで、実施例1と2では、トリフェニルアミンが直鎖型に連結しており、実施例3と4では、スターバースト型に連結している。従って、トリフェニルアミンの連結方法に依存せずに、トリフェニルアミンの多量体で、しかも、末端にかさ高いナフチル基やターシャリブチル基が置換した場合に、カルバゾール基を有するホストを用いた有機EL素子の長寿命化が実現できることがわかった。

【0053】

【発明の効果】以上説明したように、この発明においては、燐光発光層に対して正孔を供給する正孔輸送層の材料としてトリフェニルアミン基を3個以上含む化合物を用いることで素子の耐熱性、安定性が向上し、長寿命化を図ることができる。

【0054】また、上記正孔輸送材料として末端基を嵩高い基で修飾したトリフェニルアミンの多量体を用いると正孔輸送層での不要な発光が防止され、素子寿命を一段と改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態に係る有機EL素子の概略構成を示す図である。

【図2】 本発明の実施形態の有機EL素子のエネルギー準位を説明する図である。

【図3】 実施例1及び2と比較例1に係る有機EL素子の輝度の経時変化を示す図である。

【図4】 実施例1及び2に係る有機EL素子の発光スペクトルを示す図である。

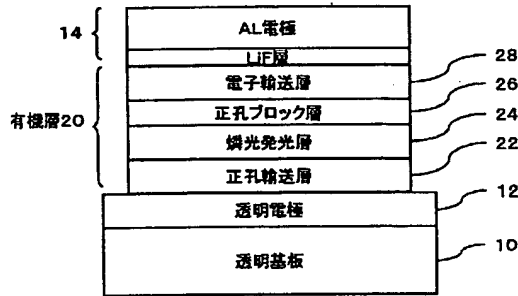
【図5】 実施例3及び4と比較例2に係る有機EL素子の輝度の経時変化を示す図である。

【図6】 実施例3及び4に係る有機EL素子の発光スペクトルを示す図である。

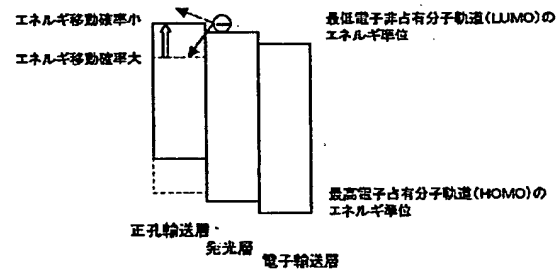
【符号の説明】

10 透明基板、12 透明電極（陽極）、14 金属電極（陰極）、20 有機層、22 正孔輸送層、24 燐光発光層、26 正孔ブロック層、28 電子輸送層。

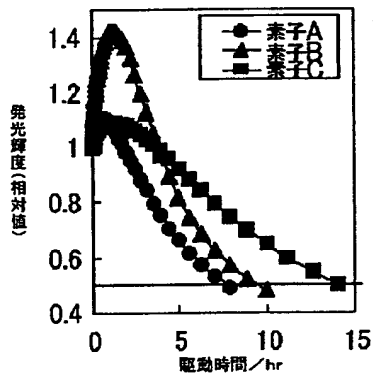
【図 1】



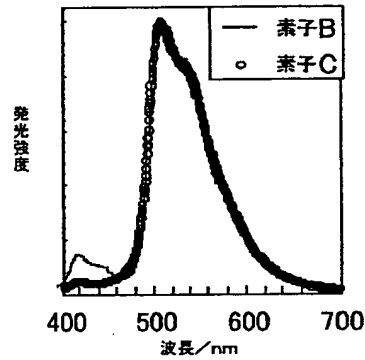
【図 2】



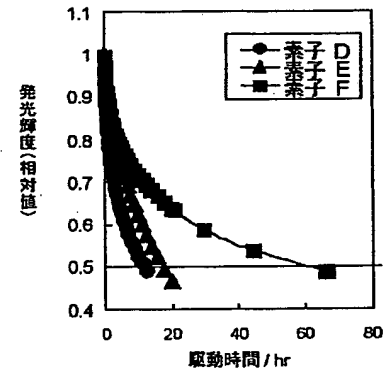
【図 3】



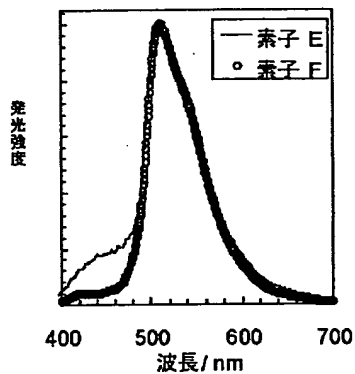
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 猪飼 正道  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内  
(72)発明者 多賀 康訓  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 中川 敏  
愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会  
社豊田自動織機内  
Fターム(参考) 3K007 AB04 AB11 CB01 DA01 DB03  
EB00